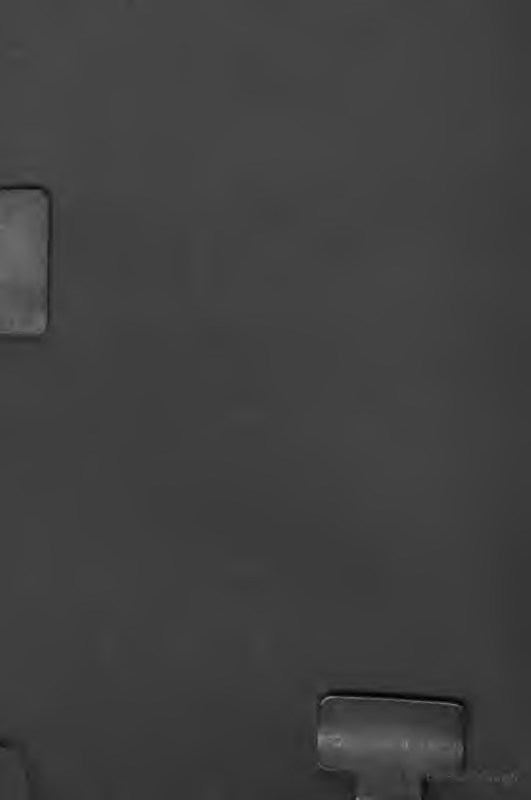




à l'académie royale des Sciences de Munich
l'auteur
Martens

ACADÉMIE ROYALE DE BRUXELLES.

(Extrait du tome X, n° 10, des Bulletins.)

NOTE

SUR

LA PASSIVITÉ DES MÉTAUX,

PAR

M. Martens,

MEMBRE DE L'ACADÉMIE ROYALE DE BRUXELLES.

Dans une notice sur les causes de la passivité et de la polarité des métaux, présentée à l'académie dans sa séance du 3 décembre 1842, j'ai émis l'opinion que la passivité du fer, de même que la polarité des métaux produite sous l'influence de courants galvaniques, sont des effets d'une seule et même cause, savoir d'un changement dans l'état électrique de ces corps ou, pour m'exprimer plus clairement, d'une modification survenue dans leur force électro-

*

motrice. M. Schönbein, qui ne croit pas qu'un corps puisse changer d'état électrique (1), a cherché, au contraire, à expliquer les phénomènes de passivité et de polarité, en les attribuant à la présence de quelque matière étrangère adhérant à la surface des métaux. C'est ainsi qu'il pense que la passivité du fer, produite par l'action de la chaleur, est due à une pellicule d'oxyde qui recouvrirait ce métal. Comme je ne saurais partager cette opinion, par la raison que j'avais remarqué depuis longtemps qu'un fil de fer, rendu passif par la chaleur, conserve cette passivité après avoir été frotté avec du papier sablé jusqu'à ce qu'il ait repris tout son éclat métallique, et que d'un autre côté on peut le rendre passif par le contact de l'alcool anhydre qui ne saurait l'oxyder, j'ai donné, pour l'explication des phénomènes de passivité, une théorie toute différente de celle de M. Schönbein. Ce physicien a cru devoir combattre mes vues dans une notice insérée dans les *Annalen der Physik und Chemie*, tome 59, pages 149 et suivantes, et pour prouver que la passivité contractée par le fer sous l'influence de la chaleur est réellement l'effet d'une oxydation, il nous assure que si l'on introduit du fer, rendu passif par la chaleur rouge, dans un tube de verre, et que, pendant que celui-ci est chauffé au rouge obscur, on y fasse passer un courant d'hydrogène, le fil de fer après cette expérience ne montre plus la moindre passivité à l'égard de l'acide nitrique; ce qui serait dû à sa désoxydation par l'hydrogène. M. Schönbein prétend encore que du fer chauffé au rouge dans un gaz qui ne saurait l'oxyder, n'y devient point passif. Ces expériences seraient sans doute concluantes en faveur de l'opinion du savant physicien

(1) *Bibliothèque universelle de Genève*. Nouvelle série, t. 18, page 366.

de Bâle, si leur résultat était généralement tel qu'il nous l'indique; mais j'ai la conviction qu'il n'en est point ainsi, car ayant répété ces expériences conjointement avec M. Ryke, professeur de physique et de chimie à l'athénée de Maestricht, nous avons obtenu un résultat tout différent de celui annoncé par M. Schönbein. Voici comment nous avons opéré. Dans un tube de verre infusible d'un centimètre de diamètre et de $\frac{3}{4}$ mètres de long, traversant horizontalement un fourneau à réverbère, nous avons inséré un fil de fer rendu préalablement passif à un de ses bouts en le rougissant dans une flamme à alcool. Le tube de verre se terminait à une de ses extrémités par un tube très-étroit, et communiquait par l'autre extrémité avec un appareil à dégagement de gaz hydrogène. Ce dernier, produit par le zinc et l'acide sulfurique dilué, avant d'arriver au tube de verre infusible, devait passer d'abord à travers une forte solution de potasse caustique et ensuite à travers un long tube rempli de fragments de chlorure de calcium anhydre. Le tube contenant le fil de fer fut amené lentement à la chaleur rouge cerise et tenu ensuite à cette température pendant une demi-heure, en même temps que nous le faisions traverser constamment par un courant d'hydrogène pur et sec. Nous l'avons laissé ensuite refroidir sous l'influence de ce courant, afin de prévenir toute oxydation du fil de fer, et cependant celui-ci, retiré du tube refroidi, s'est trouvé *préparé*, non-seulement au bout préalablement rougi, mais dans toute son étendue, qui avait été chauffée au rouge obscur pendant l'expérience, et il resta même passif dans l'acide nitrique à 1,3 de densité après avoir été vivement frotté avec du papier sablé pour lui donner un grand éclat métallique. L'expérience fut ensuite répétée avec un fil de fer ordinaire, non passif, introduit dans le tube de verre infu-

sible, et nous fournit encore le même résultat; de sorte que le fer, chauffé au rouge obscur dans un courant de gaz hydrogène sec et par conséquent là où il ne saurait s'oxyder, devient évidemment passif, contrairement à ce qu'annonce M. Schönbein (1).

Il est donc bien évident pour moi que la chaleur peut rendre le fer *passif* sans l'oxyder en aucune manière. C'est encore là un de ces nombreux phénomènes de *dimorphisme* que nous voyons si souvent produits par la chaleur, phénomènes qui, comme on sait, ne dépendent d'aucun changement chimique des corps.

La passivité déterminée dans le fer par le contact de l'acide nitrique très-concentré ou de l'alcool anhydre, et même celle acquise sous l'influence d'un courant dont le fer est l'électrode positif, ne peut pas non plus, suivant moi, se rattacher généralement à des substances étrangères adhérentes au métal, puisque la passivité de ce dernier ne se dissipe pas par son lavage dans l'eau, même en y ajoutant un léger frottement; ce qui devrait entraîner dans la plupart des cas les corps étrangers déposés à sa surface.

Je ne m'étendrai pas plus longuement sur les raisons qui m'ont fait considérer les phénomènes de passivité des métaux sous un tout autre point de vue que M. Schönbein; mais je ne puis manquer de repousser ici de toutes mes forces les intentions peu honorables que ce physicien s'est plu à me prêter, en prétendant que, ne l'ayant pas suffisamment cité dans mes écrits, j'ai voulu m'attribuer ses découvertes relatives à la passivité du fer. Il suffit de lire ma première notice sur ce sujet, publiée en 1840 dans

---

(1) *Annalen der Physik und Chemie*, t. 59, p. 153.

le *Bulletin de l'académie de Bruxelles*, t. VII, 1re partie, pages 393 et suivantes, pour s'apercevoir que le reproche du savant physicien de Bâle est entièrement dénué de fondement : car je ne m'y attribue en aucune manière la découverte des phénomènes principaux de la passivité du fer, que j'expose comme *connus*, ainsi que je les avais appris par un petit ouvrage de M. Wartmann (1). J'y dis même explicitement (*bulletin* cité, p. 401) que c'est à MM. *Schönbein* et *Faraday* que nous devons la connaissance de la passivité que le fer contracte dans l'acide nitrique ordinaire sous l'influence d'un courant dont il forme l'électrode positif. Plus loin (p. 404) je parle des observations de M. Schönbein relatives à la non-précipitation du cuivre par le fer *passif*. Je suis donc loin d'avoir voulu m'attribuer les découvertes de M. Schönbein, et si je ne l'ai pas cité davantage dans mes écrits, c'est faute d'avoir pu consulter dans le temps ses travaux originaux (2). Je n'ai eu d'autre but en publiant mes idées sur le sujet en question, que d'éclaircir la théorie des phénomènes de passivité du fer et de bien constater les causes de cette passivité, sur lesquelles les physiciens ne sont pas encore généralement d'accord. Or, quoi qu'en puisse dire M. Schönbein, je pense que mes recherches n'auront pas été tout à fait infructueuses à cet égard. Je crois, en effet, avoir réussi à prouver : 1° que le fer peut changer d'état électrique et devenir passif, non-seulement par la chaleur et par le contact de l'acide nitrique, mais aussi par plusieurs autres liquides qui ne sauraient exercer sur lui la moindre

(1) *Essai historique sur les phénomènes de l'électro-chimie.* Genève, 1838. In-8°.

(2) Sans la réclamation de M. Schönbein, ses écrits antérieurs à 1840 me seraient encore inconnus, car ce n'est que depuis 1840 que je lis les *Annalen von Poggendorff*.

**

action chimique; 2° que ce changement dans la force électro-motrice du fer peut nous rendre raison de tous les phénomènes de passivité qu'il présente; 3° que cette passivité ne saurait être attribuée à un changement matériel survenu à sa surface, comme le pense M. Schönbein; 4° que la passivité produite par l'action d'un courant galvanique est beaucoup moins durable que celle qui est produite par la chaleur rouge et qu'elle est d'autant moins forte et d'autant plus fugitive que le courant qui l'a produite était plus faible; 5° que si les courants électriques peuvent rendre le fer *passif* lorsqu'il en forme l'électrode positif, ce en quoi mes expériences ont confirmé celles de M. Schönbein, ils peuvent aussi le rendre *actif*, de passif qu'il était, lorsqu'on lui fait jouer le rôle d'électrode négatif; ce qui explique tous les phénomènes de retour à l'activité observés par M. Schönbein dans le fer passif lorsqu'il en formait un couple voltaïque avec des métaux positifs par rapport à lui; 6° que si le fer passif ne peut pas précipiter le cuivre de ses dissolutions, comme l'a, je crois, indiqué en premier lieu M. Schönbein, c'est uniquement parce qu'il est électro-négatif par rapport au cuivre, et non point parce qu'il ne saurait s'oxyder dans son état de passivité; car ce dernier état n'empêche pas un commencement d'oxydation du fer dans la solution cuivreuse, puisqu'il commence généralement par s'y couvrir d'une mince pellicule de cuivre (1); mais la précipitation métallique ne continue pas, par la raison que le fer *passif* forme avec le cuivre qui l'a recouvert, un couple dont il constitue l'élément négatif. Enfin, je crois avoir

(1) M. Schönbein n'a pas signalé cette circonstance, qui paraît lui avoir échappé.

montré que les phénomènes de passivité, ou, si l'on veut les modifications électriques des métaux, influent puissamment sur le jeu de la pile voltaïque, et servent à nous rendre raison d'une foule d'anomalies que ce précieux instrument nous présente lorsqu'on change la nature du liquide conducteur; anomalies qui sont d'autant plus marquées, que les électro-moteurs de la pile sont plus sujets à changer d'état électrique dans leur contact avec les liquides employés comme conducteurs du courant interne de la pile.

C'est parce que l'illustre Volta n'avait pas reconnu ces changements profonds qui peuvent survenir dans la force électro-motrice d'un corps sans que celui-ci ait subi quelqu'altération matérielle ou chimique, et parce qu'il avait négligé, d'après cela, de tenir compte des modifications électriques que les conducteurs liquides dans les piles peuvent imprimer aux couples métalliques, que la théorie qu'il nous a donnée de l'action de la pile est nécessairement incomplète; ce qui a tant contribué à mettre en vogue une nouvelle théorie, dite la théorie chimique. Mais je crois avoir montré, et en ceci je n'ai certes pu rien emprunter aux travaux de M. Schönbein, que tous les phénomènes de la pile s'expliquent parfaitement en y rapportant avec Volta l'origine de l'électricité, tant dynamique que statique, à la force électro-motrice des métaux en contact, pourvu que l'on tienne compte en même temps des modifications subies par cette force dans les éléments électro-moteurs baignés par les liquides conducteurs de la pile. C'est en choisissant ces liquides de manière à rehausser l'état électrique des électromoteurs de la pile dans le sens de celui que le contact mutuel tend à leur imprimer, que l'on parvient à obtenir les piles les plus énergiques, et comme la modification électrique qu'un liquide imprime à un métal qui y est

plongé ne s'étend pas au-delà de la partie du métal qui est en contact avec le liquide, on comprend l'avantage qu'il y a à multiplier les points de contact des couples métalliques avec les liquides de la pile. De là l'activité plus grande des piles à la Wollaston, où toute la surface de chaque élément électro-moteur est baignée par les liquides conducteurs; ce qui n'a pas lieu dans les piles à auges.

Je n'ai pas la prétention d'avoir signalé, le premier, les modifications électriques que divers métaux éprouvent dans leur contact avec les liquides, puisque le professeur Marianini a déjà traité ce sujet dans un mémoire inséré dans le tome 45 des Annales de Chimie et de Physique; mais Marianini, et d'autres après lui, n'ont vu dans ces modifications qu'un effet de l'altération matérielle que les métaux peuvent éprouver à leur surface par l'action des liquides qui agissent plus ou moins chimiquement sur eux. C'était là proclamer un principe qui découle directement de la théorie de Volta, et qui n'ajoutait rien à la science du galvanisme, telle que ce dernier l'avait établie; mais depuis que les phénomènes de passivité des métaux sont venus nous montrer qu'un métal pouvait changer de propriétés électriques sans avoir subi de changement matériel, depuis que l'expérience m'a prouvé que le fer éprouvait de profondes altérations dans sa force électro-motrice par le seul contact de liquides qui ne sauraient agir chimiquement sur lui, nous ne pouvons, je pense, nous refuser à admettre dans les piles une nouvelle force concourant au développement de l'électricité voltaïque, et cette force, c'est l'action, en quelque sorte électrique, exercée par les liquides conducteurs de la pile sur ses électro-moteurs métalliques ou autres analogues indépendamment de toute altération chimique que ceux-ci peuvent subir pendant le jeu de la pile.

Nous avons donc en définitive, pour nous rendre raison de l'activité d'une pile voltaïque, à considérer : 1° l'action électro-motrice des couples métalliques; 2° les modifications que fait subir à cette action le contact des liquides conducteurs de la pile; 3° l'affaiblissement produit dans cette action électro-motrice par l'influence même du courant de la pile, affaiblissement qui persiste encore assez longtemps après que le courant a cessé d'agir; 4° l'altération matérielle qui peut survenir dans les couples métalliques par suite de l'action chimique que le courant exerce sur les liquides conducteurs interposés entre les éléments métalliques; 5° la conductibilité de ces liquides pour le courant, qui est, toutes choses égales d'ailleurs, d'autant plus grande que la colonne qu'ils offrent au passage du courant est moins longue, et de là l'avantage d'un grand rapprochement entre les couples métalliques dans les piles; 6° l'influence du *nombre* des couples électro-moteurs de la pile sur l'intensité du courant, surtout dans le cas où celui-ci doit passer par un conducteur plus ou moins imparfait.

